

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-170456

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 27/32

B 3 2 B 27/32

E

B 2 9 C 55/12

B 2 9 C 55/12

C 0 8 L 23/10

C 0 8 L 23/10

// (C 0 8 L 23/10

77: 12

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-337313

(22) 出願日

平成9年(1997)12月8日

(71) 出願人 596133485

日本ポリケム株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 大 森 浩

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社四日市技術センター内

(72) 発明者 上 田 安 宏

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
三洋化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明性に優れたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルム

(57) 【要約】

*優れたポリオレフィン系樹脂積層フィルムを提供する。

【課題】 帯電防止性に優れ、ブリードによる白化、ブロッキングの問題や接着性、印刷性に悪影響がなく、更に加工時に発煙等の問題がない、加工安定性と透明性に*

【解決手段】 最外層に下記成分A～成分Dからなる帯電防止性樹脂層を形成し、延伸した透明性に優れたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルム。

成分A: ポリプロピレン系樹脂

55～90重量%

成分B: 融点160℃以下の芳香環含有ポリエーテルエステルアミド

5～40重量%

成分C: ポリアミド樹脂

3～20重量%

成分D: 成分(d1)及び成分(d2)から選ばれる1種以上の変性低分子

量ポリプロピレン

1～20重量%

成分(d1): 数平均分子量800～25,000、酸価5～150の変性低分子量ポリプロピレン。

は水酸基含有ポリオキシアルキレン化合物で変性される数平均分子量800～28,000の変性低分子量ポリプロピレン。

成分(d2): (d1)がアルカノールアミン及び/又

【特許請求の範囲】

【請求項 1】最外層に下記の成分 A、成分 B、成分 C 及び成分 D からなる帯電防止性樹脂層を少なくとも 1 層形*

成分 A：ポリプロピレン系樹脂

55～90 重量%

成分 B：融点が 160℃以下の芳香環含有ポリエーテルエステルアミド

5～40 重量%

成分 C：ポリアミド樹脂

3～20 重量%

成分 D：下記成分 (d1) 及び (d2) から選ばれる 1 種以上の変性低分子

量ポリプロピレン

1～20 重量%

成分 (d1)：数平均分子量 800～25,000 であり、酸価 5～150 の変性低分子量ポリプロピレン。

成分 (d2)：成分 (d1) の (無水) カルボン酸単位の一部又は全部がアルカノールアミン及び/又は水酸基含有ポリオキシアルキレン化合物で変性されている数平均分子量 800～28,000 の変性低分子量ポリプロピレン。

【請求項 2】帯電防止性樹脂層の 1 層当たりの厚みが 0.2～15 μm である、請求項 1 に記載の透明性に優れたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は透明性に優れたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムに関する。更に詳しくは、帯電防止性と透明性に優れ、ブリードによる白化、ブロッキングの問題がなく、印刷性、蒸着適性に優れ、更に加工時に発煙やロール汚れ等の問題がなく、加工安定性に優れている包装用材料、テープ用材料等として好適に使用できる、透明性に優れたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィンの延伸フィルムは透明性、剛性、防湿性が良好であることから、食品や繊維等の包装資材として広く使用されている。ポリオレフィンフィルムはそのままでは静電気の発生が著しく、その為、塵埃の付着、加工時における人体への電撃、印刷時のインキの飛散等種々の問題があった。この為、アニオン系、カチオン系又は両性界面活性剤を練り混み、これが表面に移行することで帯電防止性を発現させたり、これら界面活性剤を表面に塗布して帯電防止性を発現させることが一般に行われている。しかしながら、このような界面活性剤は分子量が比較的小さいため、フィルム製造時に、揮散したり、フィルムとした後には経時とともに表面に移行して、フィルム表面を汚染し、ブロッキン※

成分 A：ポリプロピレン系樹脂

55～90 重量%

成分 B：融点が 160℃以下の芳香環含有ポリエーテルエステルアミド

5～40 重量%

成分 C：ポリアミド樹脂

3～20 重量%

成分 D：下記成分 (d1) 及び (d2) から選ばれる 1 種以上の変性低分子量ポリプロピレン

1～20 重量%

成分 (d1)：数平均分子量 800～25,000 であり、酸価 5～1

*成し、少なくとも 1 方向に延伸し、ヘーズが 20 以下であることを特徴とする、透明性に優れたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルム。

10 ※グや白化を発生したり、接着性、印刷性や蒸着性等を悪化させるという問題がある。また、前記界面活性剤を用いたポリオレフィン系樹脂延伸フィルム以外にも帯電防止性に優れたポリオレフィン系樹脂 (延伸) フィルムとして、熱可塑性樹脂に 1 種又は 2 種以上の特定の官能基をもつ樹脂や特殊変性樹脂を添加し、フィルムにしたものが知られている。(特開昭 62-121717 号公報、特公平 1-29820 号公報、特開平 5-193073 号公報)

20 しかしながら、これらの方法はポリオレフィン樹脂との相溶性が悪く、透明性が悪化したり、耐熱性が不十分で生産時に分解物が発生し、安定生産できない等の問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記課題に鑑み、帯電防止性と透明性に優れ、ブリードによる白化、ブロッキングの問題がなく、印刷性、蒸着適性に優れ、更に加工時に発煙やロール汚れ等の問題がなく、加工安定性に優れたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムを提供することを目的とするものである。

30 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリプロピレン系樹脂と特定の芳香環含有ポリエーテルエステルアミドとポリアミド樹脂、更に特定の変性低分子量ポリプロピレンの混合物からなる帯電防止性樹脂層をポリオレフィン系フィルムの表面に積層し、少なくとも 1 軸方向に延伸することで上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達したものである。すなわち本発明の透明性に優れたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムは、最外層に下記の成分 A、成分 B、成分 C 及び成分 D からなる帯電防止性樹脂層を少なくとも 1 層形成し、少なくとも 1 方向に延伸し、ヘーズが 20 以下であることを特徴とするものである。

50の変性低分子量ポリプロピレン。

成分(d2): 成分(d1)の(無水)カルボン酸単位の一部又は全部

がアルカノールアミン及び/又は水酸基含有ポリオキシアルキレン化合物で変性されている数平均分子量800~28,000の変性低分子量ポリプロピレン。

【0005】

【発明の実施の形態】[1] ポリオレフィン系積層延伸フィルム

(1) 層構成

(A) 基層

(a) 素材

本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムにおいて、基層として用いられるポリオレフィン系樹脂としては、プロピレン系樹脂、例えば、プロピレン単独重合体及びプロピレンと他の α -オレフィン(例えば、エチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等)の一種以上とのランダム共重合又はブロック共重合体、及び、高密度ポリエチレン、中低圧法低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂が挙げられる。これらの中でも好ましいのは、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体等のプロピレン系樹脂、である。これらは単独で又は必要に応じて2種以上を混合して用いられる。

【0006】(b) 添加剤

上記基層に用いられるポリオレフィン系樹脂にも、本発明の特性を阻害しない範囲内で、公知の他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、滑剤、核剤、シリカや有機架橋微粒子等の充填剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、離型剤、難燃剤等を挙げることができる。

【0007】(B) 帯電防止性樹脂層

本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムにおいて、帯電防止性樹脂層を構成する帯電防止性樹脂組成物は、下記の成分A、成分B、成分C及び成分Dから構成されている。

【0008】(a) 成分A: ポリプロピレン系樹脂

本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムにおいて、帯電防止性樹脂層を構成する成分Aのポリプロピレン系樹脂としては、プロピレン単独重合体及びプロピレンと他の一種以上の α -オレフィンとのランダム共重合体又はブロック共重合体を挙げることができる。上記他の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等を挙げることができる。中でも好ましいのはプロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・1

ブテンランダム共重合体である。成分Aとして用いられるポリプロピレン系樹脂のメルトフローレイト(MFR)としては、通常0.5~150g/10分、好ましくは1~100g/10分であることが好ましい。該メルトフローレイトは、JIS-K6758(温度230℃、荷重2.16kgf)に準じて測定することができる。帯電防止性樹脂層中の成分Aの含有量は、通常55~90重量%、好ましくは60~85重量%である。成分Aの量が上記範囲未満では最終積層フィルムの機械的強度が劣り、また、上記範囲を越えると帯電防止性が低下する。

【0009】(b) 成分B: 融点が160℃以下の芳香環含有ポリエーテルエステルアミド

本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムにおいて、帯電防止性樹脂層を構成する成分Bの融点が160℃以下の芳香環含有ポリエーテルエステルアミドは、両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(b1)とビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物(b2)とからなるものである。

【0010】両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(b1)

成分Bの融点が160℃以下の芳香環含有ポリエーテルエステルアミドを構成する両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(b1)としては、(1)ラクタム開環重合体、(2)アミノカルボン酸の重縮合体、若しくは(3)ジカルボン酸とジアミンの重縮合体である。上記(1)のラクタム開環重合体を構成するラクタムとしては、カプロラクタム、エナントラクタム、ウラロラクタム、ウンデカノラクタム等を挙げることができる。上記(2)のアミノカルボン酸の重縮合体を構成するアミノカルボン酸としては、 ω -アミノカブロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノパルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等を挙げることができる。上記(3)のジカルボン酸とジアミンの重縮合体を構成するジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、イソフタル酸等が挙げられ、また、ジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられる。上記アミド形成性モノマーとして例示したものは2種以上使用してもよい。これらのうち好ましいものは、カプロラクタム、12-アミノドデカン酸、及びアジピン酸-ヘキサメチレンジアミンであり、特に好ましいのはカプロラクタム及び12-アミノドデカン酸である。

【0011】上記両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(b1)は、炭素数4~20のジカルボン酸成分

を分子量調整剤として使用し、これの存在下に上記アミド形成性モノマーを常法により開環重合或いは重縮合させることによって得ることができる。炭素数 4～20 のジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸や、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸や、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4, 4'-ジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及び 3-スルホイソフタル酸ナトリウム、3-スルホイソフタル酸カリウム等の 3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸及び 3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩であり、特に好ましいものはアジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸及び 3-スルホイソフタル酸ナトリウムである。上記両末端にカルボキシル基を有するポリアミド (b 1) の数平均分子量は、200～5,000、好ましくは 500～3,000 である。上記 (b 1) の数平均分子量が上記範囲未満ではポリエーテルエステルアミド自体の耐熱性が低下し、上記範囲を越えると反応性が低下するため、芳香環含有ポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を必要とする。

【0012】ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物 (b 2)

成分 B を構成するもう一方の成分であるビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物 (b 2) のビスフェノール類としては、ビスフェノール A (4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン)、ビスフェノール F (4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン)、ビスフェノール S (4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-ブタン等が挙げられ、これらのうち特に好ましいものはビスフェノール A である。また (b 2) のアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-若しくは 1, 4-ブチレンオキシド及びこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはエチレンオキシドである。上記 (b 2) の数平均分子量は、通常 300～5,000、好ましくは 1,000～3,000 である。上記数平均分子量が上記範囲未満では帯電防止性が不十分となり、上記範囲を越えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を要する。

【0013】量 比

成分 B の融点が 160℃以下の芳香環含有ポリエーテルエステルアミド中の、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物 (b 2) の量は、前記両末端にカルボキシル基を有するポリアミド (b 1) とビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物 (b 2) の合計重量に基づい

て、通常 20～80 重量%、好ましくは 25～75 重量%の範囲である。(b 2) の量が上記範囲未満では、成分 B の帯電防止性が劣り、上記範囲を越えると成分 B 自体の耐熱性が低下するために好ましくない。

【0014】成分 B の製造方法

成分 B の製造方法については、特に限定されないが、例えば、下記の製法①又は製法②を例示することができる。

製法①

アミド形成性モノマー及びジカルボン酸を反応させて (b 1) を形成せしめ、これに (b 2) を加えて、高温、減圧下で重合反応を行う方法。

製法②

アミド形成性モノマー及びジカルボン酸と (b 2) を同時に反応槽に仕込み、水の存在下又は非存在下に、高温で加圧反応させることによって中間体として (b 1) を生成させ、その後、減圧下で (b 1) と (b 2) との重合反応を行う方法。

【0015】また、上記の重合反応には、通常、公知のエステル化触媒が使用される。該触媒としては、例えば三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒、モノブチル錫オキシド等の錫系触媒、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒、テトラブチルジルコネート等のジルコニウム系触媒、酢酸亜鉛等の酢酸金属塩系触媒等が挙げられる。これらの使用量は、(b 1) と (b 2) の合計重量に対して通常 0.1～5 重量%である。成分 B の還元粘度 (0.5 重量% m-クレゾール溶液、25℃) は、特に制限はないが、通常 0.5～4.0、好ましくは 0.6～3.0 である。還元粘度が 0.5 未満では耐熱性が悪く、4.0 を越えると成形性が低下する傾向がある。帯電防止性樹脂層中の成分 B の融点が 160℃以下の芳香環含有ポリエーテルエステルアミドの含有量は、通常 5～40 重量%、好ましくは 5～30 重量%である。5 重量%未満では帯電防止性が不十分であり、40 重量%を越えると最終積層フィルムの機械的強度が低下する。

【0016】芳香環含有ポリエーテルエステルアミドの融点

本発明において、成分 B の芳香環含有ポリエーテルエステルアミドの融点は 160℃以下、好ましくは 140～155℃であることが必須である。融点が 160℃を越えると最終積層フィルムの帯電防止性が不十分となる。上記融点は示差熱量計 (DSC) による測定において、高温側の吸熱ピークのピークトップ値から求められる値である。

【0017】(c) 成分 C: ポリアミド樹脂

本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムにおいて、帯電防止性樹脂層を構成する成分 C のポリアミド樹脂としては、(1) ラクタムの開環重合体、(2) アミノカルボン酸の重縮合体、若しくは (3) ジカルボン酸とジアミンの重縮合体が挙げられる。具体例とし

ては、ナイロン 66、ナイロン 69、ナイロン 6・10、ナイロン 6・12、ナイロン 6、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 46 等が挙げられる。また、ナイロン 6/66、ナイロン 6/10、ナイロン 6/12、ナイロン 6/66/12 等の共重合ポリアミド類も使用できる。更には、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸とメタキシレンジアミン又は脂肪族ジアミンから得られる芳香族含有ポリアミド類を挙げることができる。これらの中で、特に好ましいものはナイロン 66、ナイロン 6 及びナイロン 12 である。

【0018】相対粘度

成分 C の相対粘度 (98% 硫酸、濃度 1g/100ml、25℃) は、通常 5 以下、好ましくは 1.2~4 である。相対粘度が上記範囲を越えると成形性が低下することがある。本発明のポリオレフィン系積層延伸フィルムにおける帯電防止性樹脂層中の成分 C のポリアミド樹脂の含有量は、通常 3~20 重量%、好ましくは 3~15 重量%である。成分 C のポリアミド樹脂の含有量が上記範囲未満では帯電防止性が不十分となり、また、上記範囲を越えると最終の樹脂積層延伸フィルムの機械的強度が低下する。

【0019】(d) 成分 D: 変性低分子量ポリプロピレン

本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムにおいて、帯電防止性樹脂層を構成する成分 D の変性低分子量ポリプロピレンとしては、下記の成分 (d1) 及び成分 (d2) から選ばれる少なくとも 1 種が用いられる。

成分 (d1): 数平均分子量 800~25,000 であり、酸価 5~150 の変性低分子量ポリプロピレン。

成分 (d2): 成分 (d1) の (無水) カルボン酸単位の一部又は全部がアルカノールアミン及び/又は水酸基含有ポリオキシアルキレン化合物で変性されている数平均分子量 800~28,000 の変性低分子量ポリプロピレン。

【0020】成分 (d1)

上記成分 (d1) は、重合法又は高分子量ポリプロピレンの熱減成法によって得られる数平均分子量 700~20,000 の低分子量ポリプロピレンに、 α 、 β -不飽和カルボン酸及び/又はその無水物を、必要により有機パーオキシサイドの存在下に、溶液法又は溶融法のいずれかの方法でグラフト反応させて変性することにより得ることができる。変性のし易さから、熱減成法によって得られる低分子量ポリプロピレンを用いることが好ましい。熱減成法による低分子量ポリプロピレンは、例えば、特開平 3-62804 号公報に記載の方法に準じて得ることができる。また、変性に使用する α 、 β -不飽和カルボン酸及び/又はその無水物としては、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)イタコン酸及び無水シトラコン酸等が挙げられる。これらのうち好ましいものは(無水)マレイン酸である。変

性時に使用するこれら α 、 β -不飽和カルボン酸及び/又はその無水物の量は、低分子量ポリプロピレンの重量に基づき、通常 1~25 重量%、好ましくは 3~20 重量%である。

【0021】上記の方法によって得られる成分 (d1) の数平均分子量は、通常 800~25,000、好ましくは 1,000~20,000 である。数平均分子量が上記範囲未満では耐熱性が悪く、また、上記範囲を越えると相溶化剤としての効果が乏しくなり、最終の樹脂積層延伸フィルムの機械特性が低下したり、最終の樹脂積層延伸フィルムの生産時にロール汚れ等の問題が発生する。上記数平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) によって行なわれる。また、成分 (d1) の酸価は、5~150、好ましくは 10~100 の範囲内である。酸価が上記範囲未満では相溶化剤としての効果が乏しく、また、上記範囲を越えると色相が悪化するため、最終の樹脂積層延伸フィルムが着色するという問題がある。上記酸価は熱キシレン中に成分 (d1) を溶解し、0.1N-メタノール性 KOH 溶液により、フェノールフタレインを指示薬として滴定することによって測定された値である。

【0022】成分 (d2)

上記成分 (d2) は、上記成分 (d1) の (無水) カルボン酸単位の一部又は全部を、アルカノールアミン及び/又は水酸基含有ポリオキシアルキレン化合物等で二次変性することによって得ることができる。アルカノールアミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン及びジイソプロパノールアミン等が挙げられる。これらのうち特に好ましいものはモノエタノールアミンである。ポリオキシアルキレン化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのような両末端に水酸基を有する化合物、上記水酸基をアミノ基又はエポキシ基に置き換えた化合物等が挙げられる。更に、アルコール類 (メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール等)、フェノール類 (フェノール、アルキルフェノール、ナフトール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール等) 等の活性水素を有する化合物にアルキレンオキシサイドが付加し、基本的に片末端に水酸基を有するポリアルキレン化合物等が挙げられる。

【0023】これらのポリオキシアルキレン化合物の分子量は、通常 300~5,000 である。二次変性率については特に限定はないが、成分 (d1) の (無水) カルボン酸単位の 10~100 モル%がイミド化若しくはエステル化されていることが好ましい。成分 (d2) の数平均分子量は、通常 800~28,000、好ましくは 1,200~25,000 である。数平均分子量が上記範囲未満では耐熱性が低下し、また、上記範囲を越えると相溶化剤としての効果が乏しくなる。上記で例示し

た変性低分子量ポリプロピレンの成分(d1)~成分

(d2)は、二種以上を併用しても良い。なお、分子中にカルボキシル基、水酸基及びポリオキシアルキレン基を全て有する変性低分子量ポリプロピレンを使用しても良い。

【0024】成分Dの含有量

本発明における帯電防止性樹脂層を構成する帯電防止性樹脂組成物中の成分Dの含有量は、通常1~20重量%、好ましくは3~15重量%である。成分Dの含有量が上記範囲未満では相溶化効果が小さくなり、帯電防止性樹脂組成物の相分離が起こり易くなる。また、上記範囲を越えると最終積層フィルムの機械的強度が低下する。

【0025】(e) 成分E： アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる金属塩

また、本発明における帯電防止性樹脂層を構成する帯電防止性樹脂組成物中には、帯電防止性を更に向上させる目的で、成分Eとして、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる金属塩を含有させてもよい。該成分Eとしては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシウム等を挙げることができる。これらのうち好ましいものは塩化リチウム、塩化ナトリウム及び塩化カリウムである。上記成分Eの含有量は、成分A、成分B、成分C及び成分Dの合計重量に対して、通常0.01~3重量%、好ましくは0.05~2重量%である。成分Eの含有量が上記範囲未満では効果が発現せず、また、上記範囲を越えるとフィルム表面に析出し、表面汚染や白化等が問題となる。成分Eを添加する方法については、特に

【0026】(f) 成分F：界面活性剤

本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムにおいて、帯電防止性樹脂層を構成する帯電防止性樹脂組成物に、成分Fとして、非イオン性、アニオン性、カチオン性若しくは両性の界面活性剤を含有させ、帯電防止性を一層向上させてもよい。非イオン性界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等のポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤、ポリエチレンオキサイド、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビット及びソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪族アミド等の多価アルコール型非イオン界面活性

剤等が挙げられる。

【0027】アニオン性界面活性剤としては、高級脂肪酸のアルカリ金属塩等のカルボン酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩類、高級アルコールリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩類等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類等が挙げられる。

【0028】両性界面活性剤としては、高級アルキルアミノプロピオン酸塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、高級アルキルジメテルベタイン、高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものはアニオン性界面活性剤であり、特に好ましいものはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩類である。

【0029】上記成分Fの含有量は、成分A、成分B、成分C及び成分Dの合計重量に対して、通常0.1~5重量%、好ましくは0.4~3重量%である。成分Fの含有量が上記範囲未満であると帯電防止性の向上効果は期待できない。また、上記範囲を越えるとフィルム表面に析出し表面汚染や白化の問題が発生したり、最終積層フィルムの機械強度が劣る。成分Fを添加する方法については、特に限定はされないが、組成物中への効果的な分散を行なうためには成分A中に又は成分B中に予め分散させておくことが好ましい。

【0030】(g) 帯電防止性樹脂組成物

本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムにおいて、帯電防止性樹脂層を構成する帯電防止性樹脂組成物は、公知の各種混合機を用いて上記各成分を混練することによって製造することができる。混合機としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ブラベンダー、ニーダー及びバンバリーミキサー等が挙げられる。混練時の各種成分の添加順序については特に限定はないが、例えば、

- ① 成分A~成分Dを一括でブレンドし混練する方法、
- ② 少量の成分Aと成分B~成分Dとをブレンド、混練した後、残りの成分Aを混練する方法、
- ③ 成分B~成分Dを予めブレンドし、混練した後、成分Aを混練する方法等が挙げられる。

上記②及び③の方法はマスターバッチ又はマスターパレットと呼ばれる方法である。これらのうちでは、分散性が良く、最終の樹脂積層延伸フィルムの永久帯電防止性と機械的強度に優れている点で②の方法が特に好ましい。マスターバッチを経由して本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムに用いる帯電防止性樹脂組成物を得る方法としては、例えば、成分Aを0~50重量

部、好ましくは5～20重量部と、成分Bを5～40重量部、成分Cを3～20重量部及び成分Dを1～20重量部とをブレンドし、混練してマスターバッチとなし、このマスターバッチと更に成分Aとをブレンドし、混練することにより製造することができる。この様な方法は、特に、大量の成分A中に少量の成分B～成分Dを均一に分散させることができる利点があり、本発明のポリオレフィン系積層延伸フィルムに用いる帯電防止性樹脂組成物の製法として特に好ましい。

【0031】(h) その他の添加剤

また、本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムに用いる帯電防止性樹脂組成物には、種々の用途に応じ、該組成物の特性を阻害しない範囲内で、公知の他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、滑剤、核剤、シリカや有機架橋微粒子等の充填剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、離型剤、難燃剤等が挙げられる。

【0032】(h) その他の添加剤

また、本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムに用いる帯電防止性樹脂組成物には、種々の用途に応じ、該組成物の特性を阻害しない範囲内で、公知の他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、滑剤、核剤、シリカや有機架橋微粒子等の充填剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、離型剤、難燃剤等が挙げられる。

【0033】(2) 製 膜

(A) 成 形

上記成分A、成分B、成分C及び成分Dからなる帯電防止性樹脂組成物を用いる以外は、本発明のポリオレフィン系積層延伸フィルムを製造する方法については特に限定がなく、公知の各種の製膜方法を用いることができる。すなわち、予め無延伸のシート又はフィルムを作成した後、別工程で延伸する方法と、フィルムの生産工程に延伸工程が含まれるような、例えば、インフレーション法、チューブラー法、テンター法等の方法を挙げることができる。いずれの方法においても、共押出が可能なダイスより樹脂を積層した状態で押出して製膜することで積層フィルムの製膜が可能となる。

【0034】(B) 延 伸

本発明のポリオレフィン系積層延伸フィルムは、少なくとも1軸方向に延伸されていることが必須である。上記テンター法による二軸延伸フィルムの場合では、基層のみを押出し、これを加熱ロール間で流れ方向に延伸した後、帯電防止性の樹脂層を積層し、テンター型オープンで横方向に延伸することにより目的とする積層延伸フィルムを製造することも可能である。延伸倍率は、1軸延伸の場合2～20倍、好ましくは3～15倍、2軸延伸の場合それぞれの方向に2～15倍、好ましくは3～10倍である。本発明の帯電防止性に優れたポリオレフィン系積層延伸フィルムは、このような延伸工程を通して

初めて得られるものである。すなわち、延伸倍率が2倍未満の場合、帯電防止性能が不十分となる。また、本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムには、用途、目的に応じて、コロナ処理や火炎処理等の表面処理を行うこともできる。この場合、帯電防止性樹脂層側の面であっても、帯電防止性樹脂層が積層されていない（片側に積層の場合）裏面側であってもよい。

【0035】(C) 肉 厚

前記基層の厚みに関して制限はないが、通常8～100μm、好ましくは10～80μmである。また、基層に帯電防止性樹脂層を積層した最終のポリオレフィン系樹脂積層フィルムの厚みに関しても制限はないが、該最終のポリオレフィン系樹脂積層フィルムの厚みは、通常8～100μm、好ましくは10～80μmであり、この最終のポリオレフィン系樹脂積層フィルムの厚みに対する、表面の帯電防止性樹脂層の厚み（両表面層の場合はその合計厚み）は0.5～50%が好ましく、特に2～30%であることが帯電防止性と機械強度の観点から好ましい。

20 【0036】[II] 用 途

本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムは、帯電防止性及び透明性に優れ、ブリードによる白化、ブロッキングの問題がなく、印刷性、蒸着適性に優れ、更に加工時に発煙やロール汚れ等の問題がなく、加工安定性に優れていることから、包装用材料、テープ用材料等として好適に使用することができる。

【0037】

【実施例】本発明のポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムを実施例及び比較例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例及び比較例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0038】[I] 評価方法

成形性の判定及び得られたフィルムの諸物性は、以下の試験方法に基づいて試験し、以下に示す基準で評価した。

(1) 成型時の発煙

ダイス出口付近の発煙量を目視で判断した。

○： 発煙がほとんど認められない

△： 発煙がわずかに認められる

×： 発煙が認められる

(2) ロール汚れ

ダイス出口より押し出されたシート（又はフィルム）が最初に接触するキャストイングロールの汚れ具合を目視で判断した。

○： 汚れがほとんど認められない

△： 汚れがわずかに認められるが、連続生産支障ないレベル

×： 汚れが認められ、連続生産できないレベル

【0039】(3) 霞度 (HAZE)

JIS-K6714に準拠して、フィルム1枚の靱度を測定した。

(4) 白化

フィルム1枚の靱度を測定した後、40℃のオーブンに1週間保管した後、同様に靱度を測定。靱度の差を白化とした。

(5) ブロッキング性

2枚のフィルムを接触面積が10cm²となるように重ねて、これを2枚のガラス板の間に挟み、50g/cm²の荷重をかけて40℃の雰囲気下で7日間放置した後、ショッパー型試験機で引き剥がす時の最大荷重を測定した。

(6) 帯電防止性

23℃、50%RHの恒温・恒湿室で、宍戸商会(株)製のスタチックオネストメーター(TYPES-5109)にて、成形直後及び40℃1日エージング後の半減期を測定した。

(7) 濡れ張力

濡れ張力が41dyn/cmとなるように作成したフィルムを、40℃で7日間エージングした後の濡れ張力を測定した。

【0040】[II] 原材料

【ポリエーテルエステルアミド(B)の製造】

製造例1

内容量3リットルのステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム113部、アジピン酸32部、数平均分子量1,500のビスフェノールAエチレンオキシド付加物330部、「イルガノックス1010」(酸化防止剤、チバガイギー社製)0.3部、酢酸ジルコニル0.5部及び水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下2時間加熱攪拌し均質溶液とした。その後、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で3.5時間重合し、本発明のポリエーテルエステルアミドを得た。このものの融点は155℃(DSCで測定、以下同様)で、還元粘度は1.80(η_{sp}/C、C=0.5%、m-クレゾール溶液、25℃、以下同様)であった。このポリエーテルエステルアミドを以下[B-1]と略記する。

【0041】製造例2

内容量3リットルのステンレス製オートクレーブに、1,2-アミノドデカン酸110部、アジピン酸16.3部、「イルガノックス1010」0.3部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下5時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価110のポリアミドオリゴマーを117部得た。次に数平均分子量1,500のビスフェノールAエチレンオキシド付加物165部、酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、本発明のポリエーテルエステルアミドを得た。このものの融点は150℃で、還元粘度は1.70であった。このポリエーテ

ルエステルアミドを以下[B-2]と略記する。

【0042】製造例3

内容量3リットルのステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸24.6部、「イルガノックス1010」0.3部及び水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価150のポリアミドオリゴマーを126部得た。次に数平均分子量1,500のビスフェノールAエチレンオキシド付加物250部、酢酸ジルコニル0.7部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、比較のポリエーテルエステルアミドを得た。このものの融点は175℃で、還元粘度は1.80であった。このポリエーテルエステルアミドを以下[B-3]と略記する。

【0043】[変性低分子量ポリプロピレン(D)の製造]

製造例4

熱減成して得られた数平均分子量12,000、密度0.89の低分子量ポリプロピレン95部と無水マレイン酸5部を窒素気流下180℃で溶融し、次いで、これにジクミルパーオキシド1.5部を溶かしたキシレン50%溶液を15分かけて滴下し、その後1時間反応を行なった後、溶剤を留去して酸変性低分子量ポリプロピレンを得た。このものの酸価は25.7、数平均分子量15,000であった。この変性物を以下[D-1]と略記する。

【0044】製造例5

製造例4で得られた酸変性低分子量ポリプロピレン95部をキシレン100部に窒素気流下120℃で溶融し、次いで、これにモノエタノールアミン5部を15分かけて滴下し、その後1時間反応を行なった後、溶剤及び未反応のモノエタノールアミンを留去して水酸基を有する変性低分子量ポリプロピレンを得た。このものの水酸基価は25.2であり、数平均分子量16,000であった。この変性物を以下[D-2]と略記する。

【0045】製造例6

製造例4で得られた酸変性低分子量ポリプロピレン95部とラウリルアルコールのエチレンオキシド24モル付加物50部を窒素下180℃で溶融し、次いで、10mmHgの減圧下5時間エステル化反応を行なって、ポリオキシアルキレン変性低分子量ポリプロピレンを得た。このものの水酸基価は0.5であり、数平均分子量18,000であった。また、NMRによる分析から、エステル化反応が定量的に行なえていることを確認した。この変性物を以下[D-3]と略記する。

【0046】[III] 実施例及び比較例

実施例1

帯電防止性樹脂組成物の製造

表-1に示す組成で配合し、230℃の温度に設定した

ベント付二軸押出機で混練した後、ダイからストランド状に押し出してカッティングすることでペレット状の帯電防止性樹脂組成物を調製した。

【0047】ポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムの製造

表面層として表-1に示す組成の帯電防止性樹脂組成物と、基層として酸化防止剤0.1重量%、ステアリン酸カルシウム0.05重量%を含むMFR2.4g/10分のプロピレン単独重合体を共押出が可能なT型ダイを備えた押出機より設定温度260℃で溶融押出し、20℃の冷却ロールで急冷することによりシートとした。このシートを135℃に加温したロール間でロールの周速差を利用して流れ方向に5倍延伸し、引き続いて、テンター式延伸機にて延伸温度162℃で横方向に9倍延伸することにより、表面に2μmの帯電防止性樹脂層を有する、全層厚みが25μmの二軸延伸積層フィルムを製造した。次いで、帯電防止性樹脂側の表面を濡れ張力が41dyn/cmとなるようにコロナ放電処理を行った。得られたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムの評価を行ない、その結果を表-2に示す。

【0048】実施例2

実施例1の帯電防止性樹脂組成物を表-1に示す組成に変更した以外は、実施例1と同様の方法でフィルムを作成した。得られたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムの評価を行ない、その結果を表-2に示す。

【0049】実施例3

実施例1の帯電防止性樹脂組成物を表-1に示す組成に変更した以外は、実施例1と同様の方法でフィルムを作成した。得られたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムの評価を行ない、その結果を表-2に示す。

【0050】実施例4

表面層となる帯電防止性樹脂層の厚みを0.5μmにする以外は、実施例1と同様の方法でフィルムを作成した。得られたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムの評価を行ない、その結果を表-2に示す。

【0051】比較例1

実施例1の帯電防止性樹脂組成物を表-1に示す組成に変更した以外は、実施例1と同様の方法でフィルムを作成した。(組成が請求範囲から外れるもの)得られたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムの評価を行ない、その結果を表-2に示す。

【0052】比較例2

実施例1の帯電防止性樹脂組成物を表-1に示す組成に変更した以外は、実施例1と同様の方法でフィルムを作成した。(組成が請求範囲から外れ、ロール汚れがあるもの)得られたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムの評価を行ない、その結果を表-2に示す。

【0053】比較例3

実施例1の帯電防止性樹脂組成物を表-1に示す組成に変更した以外は、実施例1と同様の方法でフィルムを作

成した。(成分(B)の融点が160℃を超えるもの)得られたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムの評価を行ない、その結果を表-2に示す。

【0054】比較例4

表面層となる表-1に示す組成の帯電防止性樹脂組成物と、基層となるポリプロピレン(日本ポリケム社製FL6CK)を共押出が可能なT型ダイを備えた押出機より設定温度260℃で溶融押出し、20℃の冷却ロールで急冷することにより、直接延伸していないフィルムとした。このフィルムは実施例1と同様の表面に2μmの帯電防止性樹脂層を有する、全層厚み25μmの無延伸フィルムであった。得られたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムの評価を行ない、その結果を表-2に示す。

【0055】比較例5

酸化防止剤0.1重量%、ステアリン酸カルシウム0.05重量%、グリセリンのモノ脂肪酸エステル系帯電防止剤を0.5重量%、ステアリルジエタノールアミンの脂肪酸エステル系帯電防止剤を0.5重量%添加したMFR2.4g/10分のプロピレン単独重合体[A-3]をT型ダイを備えた押出機より設定温度260℃で溶融押出し、20℃の冷却ロールで急冷することによりシートとした。このシートを135℃に加温したロール間でロールの周速差を利用して流れ方向に5倍延伸し、引き続いて、テンター式延伸機にて延伸温度162℃で横方向に9倍延伸することにより、全層厚み25μmの二軸延伸単層フィルムを製造した。次いで、片側表面を濡れ張力が41dyn/cmとなるようにコロナ放電処理を行った。得られたポリオレフィン系樹脂積層延伸フィルムの評価を行ない、その結果を表-2に示す。

【0056】

【表1】

*【0057】
【表2】

10

20

30

*

表 1

	成分A		成分B		成分C		成分D		成分E		成分F	
	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量
実施例1	[A-1]	77	[B-1]	15	[C-1]	5	[D-1]	3	-	-	-	-
実施例2	[A-1]	77	[B-2]	15	[C-1]	5	[D-2]	3	-	-	-	-
実施例3	[A-2]	74.4	[B-2]	15	[C-1]	5	[D-3]	5	[E-1]	0.1	[F-1]	0.5
実施例4	[A-1]	77	[B-1]	15	[C-1]	5	[D-1]	3	-	-	-	-
比較例1	[A-1]	93.5	[B-2]	4	[C-1]	2	[D-2]	0.5	-	-	-	-
比較例2	[A-1]	90	[B-1]	10	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	[A-2]	75	[B-3]	15	[C-1]	5	[D-3]	5	-	-	-	-
比較例4	[A-1]	77	[B-1]	15	[C-1]	5	[D-1]	3	-	-	-	-
比較例5	[A-3]	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

成分A：[A-1]：日本ポリケム株式会社製 FL6CK
[A-2]：日本ポリケム株式会社製 FY4
成分C：[C-1]：字部興産株式会社製 1013B
成分E：[E-1]：塩化カリウム
成分F：[F-1]：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

表 2

	フィルム生産性		フ ィ ル ム 品 質					
	発煙	ロール汚れ	観度	帯電防止性		ブロッキング	濡れ張力	白化
			(%)	成形直後 (sec)	40℃・1日後 (sec)	(g/10cm ²)	(dyn/cm)	露度の差 (%)
実施例1	○	○	4.5	80	84	350	40	0.1
実施例2	○	○	5.0	100	95	280	40	-0.1
実施例3	○	○	4.0	90	99	400	41	0.2
実施例4	○	○	4.3	140	120	380	40	0.0
比較例1	○	×	2.0	180<	180<	350	40	0.0
比較例2	○	×	10.5	140	140	150	41	0.0
比較例3	○	×	14.2	180<	180<	90	41	0.2
比較例4	○	○	6.9	180<	180<	180	40	-0.1
比較例5	×	○	0.6	180<	60	1.500	37	1.0

【0058】

【発明の効果】このような本発明のポリオレフィン系樹
脂積層延伸フィルムは、帯電防止性に優れ、ブリードに
よる白化、ブロッキングの問題や接着性、印刷性に悪影

響がなく、更に加工時に発煙等の問題がない、加工安定
性に優れたもので、包装用材料、テープ用材料等として
好適に使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 77:00		
23:26)		
B 2 9 K 23:00		
77:00		
B 2 9 L 9:00		

(72) 発明者 千 田 英 一
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
三洋化成工業株式会社内